

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

Applicant: Minoru Toriumi, et al.  
Title: RESIST COMPOSITION AND METHOD FOR  
MANUFACTURING SEMICONDUCTOR  
DEVICE USING THE RESIST COMPOSITION  
Appl. No.: Unassigned  
Filing Date: August 10, 2001  
Examiner: Unassigned  
Art Unit: Unassigned

#2  
D.G.  
12-7-01  
11050 U.S. PRO  
09/925679  
08/10/01

**CLAIM FOR CONVENTION PRIORITY**

Commissioner for Patents  
Washington, D.C. 20231

Sir:

The benefit of the filing date of the following prior foreign application filed in the following foreign country is hereby requested, and the right of priority provided in 35 U.S.C. § 119 is hereby claimed.

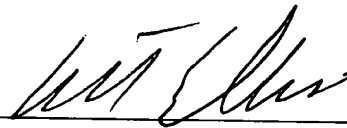
In support of this claim, filed herewith is a certified copy of said original foreign application:

Japanese Patent Application  
No. 2000-244161 filed 11 AUGUST 2000.

Respectfully submitted,

Date: August 10, 2001

By



FOLEY & LARDNER  
Washington Harbour  
3000 K Street, N.W., Suite 500  
Washington, D.C. 20007-5109  
Telephone: (202) 672-5485  
Facsimile: (202) 672-5399

William T. Ellis  
Attorney for Applicant  
Registration No. 26,874

G472H-US  
TORIUMU  
025311/0107

日 本 国 特 許 庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2000年 8月11日

出 願 番 号  
Application Number:

特願2000-244161

出 願 人  
Applicant(s):

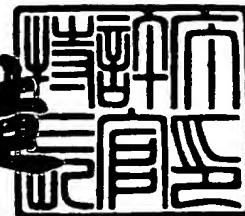
株式会社半導体先端テクノロジーズ  
出光石油化学株式会社



2001年 3月23日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3021934

【書類名】 特許願

【整理番号】 00PF002A

【提出日】 平成12年 8月11日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01L 21/027

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市戸塚区吉田町 2 9 2 番地 株式会社半導  
体先端テクノロジーズ内

【氏名】 鳥海 実

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市戸塚区吉田町 2 9 2 番地 株式会社半導  
体先端テクノロジーズ内

【氏名】 佐藤 功

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県横浜市戸塚区吉田町 2 9 2 番地 株式会社半導  
体先端テクノロジーズ内

【氏名】 渡辺 裕之

【発明者】

【住所又は居所】 東京都墨田区横綱一丁目 6 番 1 号

【氏名】 片井 俊二

【発明者】

【住所又は居所】 東京都墨田区横綱一丁目 6 番 1 号

【氏名】 鈴木 慎太郎

【特許出願人】

【識別番号】 597114926

【氏名又は名称】 株式会社半導体先端テクノロジーズ

【特許出願人】

【識別番号】 000183657

【氏名又は名称】 出光石油化学株式会社

【代理人】

【識別番号】 100082175

【弁理士】

【氏名又は名称】 高田 守

【電話番号】 03-5379-3088

【選任した代理人】

【識別番号】 100106150

【弁理士】

【氏名又は名称】 高橋 英樹

【電話番号】 03-5379-3088

【選任した代理人】

【識別番号】 100108372

【弁理士】

【氏名又は名称】 谷田 拓男

【電話番号】 03-5379-3088

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 049397

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9903446

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 レジスト組成物、及び半導体装置の製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 1 分子中に 2 個以上のアダマンチル骨格を有する第 1 の化合物を少なくとも 1 種類と、

ベース樹脂と、

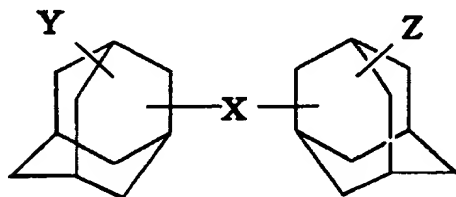
活性光線の照射により酸を発生する第 2 の化合物と、

を含有することを特徴とするレジスト組成物。

【請求項 2】 請求項 1 に記載のレジスト組成物において、

下記化学式で表される前記第 1 の化合物を、少なくとも 1 種類含有することを特徴とするレジスト組成物。

【化 1】



(上記化学式中、X, Y, Z は下記のように表される。

$X : -(OCO)_m - (CH_2)_n - (COO)_m -$

( $m = 0, 1$   $n = 0, 1, 2, 3$  (但し、 $n = 0$  のとき  $m = 0$ ))

$Y, Z : H, OH, F, Cl, Br, R, COOR$

( $Y = Z$  でもよく、Y と Z が同一のアダマンチル骨格に導入されてもよい。R は、炭素数 1 から 8 の直鎖または分岐アルキル基を示す。))

【請求項 3】 請求項 1 または 2 に記載のレジスト組成物において、

前記第 1 の化合物が、3, 3'-ジブromo-1, 1'-ビアダマンタン、ジ(1-アダマンチル)コハク酸、ジ(1-アダマンチル)マロン酸、3, 3'-ジ(カルボキシメチル)-1, 1'-ビアダマンタン、3, 3'-ジ(カルボキシエチル)-1, 1'-ビアダマンタン、3, 3'-ジ(カルボキシ n - プロピル)-1, 1'-ビアダマンタン、3, 3'-ジ(カルボキシ n - ブチル)-1, 1'-ビアダマンタン、

3, 3'-ジ(カルボキシtert-ブチル)-1, 1-ビアダマンタン、3, 3'-ジ(カルボキシn-ヘキシル)-1, 1-ビアダマンタン、3, 3'-ジ(カルボキシn-オクチル)-1, 1-ビアダマンタン、2-(2-メチルアダマンチル)-2'-アダマンチルメタンの何れかであることを特徴とするレジスト組成物。

【請求項4】 請求項1から3の何れかに記載のレジスト組成物において、前記第1の化合物の含有量が、1～50重量%であることを特徴とするレジスト組成物。

【請求項5】 請求項1に記載のレジスト組成物において、前記ベース樹脂が、ポリ(アクリル酸)重合体、ポリ(メタクリル酸)重合体、ポリ(アクリル酸エステル-アクリル酸)共重合体、ポリ(メタクリル酸エステル-メタクリル酸)共重合体のうちの少なくとも1つであることを特徴とするレジスト組成物。

【請求項6】 請求項5に記載のレジスト組成物において、前記ベース樹脂が、前記第2の化合物から発生した酸の作用によりアルカリ可溶性となる官能基を有することを特徴とするレジスト組成物。

【請求項7】 請求項5に記載のレジスト組成物において、前記ベース樹脂が、前記第2の化合物から発生した酸の作用によりアルカリ不溶性となる官能基を有することを特徴とするレジスト組成物。

【請求項8】 請求項5から7の何れかに記載のレジスト組成物において、前記ベース樹脂の重量平均分子量が、2000～100000であることを特徴とするレジスト組成物。

【請求項9】 請求項5から8の何れかに記載のレジスト組成物において、前記ベース樹脂の含有量が、50～95重量%であることを特徴とするレジスト組成物。

【請求項10】 請求項1に記載のレジスト組成物において、前記第2の化合物が、トリフェニルスルホニウム塩誘導体、オニウム塩、ジアゾスルホン類、ジアゾケツスルホン類、イミノスルホネート類、ジスルホン類、光により酸を発生する基をポリマーの主鎖もしくは側鎖に導入した高分子、2-オキシシクロヘキシル基を有する脂肪族アルキルスルホニウム塩類、N-ヒド

ロキシスクシンイミドスルホネート類のうちの少なくとも1つであることを特徴とするレジスト組成物。

【請求項11】 請求項10に記載のレジスト組成物において、  
前記第2の化合物の含有量が、0.001～30重量%であることを特徴とするレジスト組成物。

【請求項12】 請求項1に記載のレジスト組成物において、  
前記第1の化合物、前記第2の化合物、及び前記ベース樹脂を溶解する溶媒を更に含有することを特徴とするレジスト組成物。

【請求項13】 請求項12に記載のレジスト組成物において、  
前記溶媒が、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、 $\beta$ -メトキシイソ酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸プロピル、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸2-エトキシエチル、酢酸イソアミル、乳酸メチル、乳酸エチル、トルエン、キシレン、酢酸シクロヘキシル、ジアセトンアルコール、N-メチルピロリドン、N,N-ジメチルホルムアミド、 $\gamma$ -ブチロラクトン、N,N-ジメチルアセトアミドのうちの少なくとも1つであることを特徴とするレジスト組成物。

【請求項14】 請求項1に記載のレジスト組成物において、  
ノニオン系界面活性剤を更に含有することを特徴とするレジスト組成物。

【請求項15】 請求項14に記載のレジスト組成物において、  
前記ノニオン系界面活性剤が、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラ

ウレート、ポリエチレングリコールジステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノラウレートの何れかであることを特徴とするレジスト組成物。

【請求項 1 6】 請求項 1 に記載のレジスト組成物において、  
アミン類を更に含有することを特徴とするレジスト組成物。

【請求項 1 7】 請求項 1 6 に記載のレジスト組成物において、  
前記アミン類は、ノニルアミン、デシルアミン、トリデシルアミン、テトラデシルアミン、ペンタデシルアミン、ジアミルアミン、トリブチルアミン、トリアミルアミン、ジ（４－メチルベンジル）アミン、ジフェニルアミン、トリベンジルアミン、ヘキサメチレンテトラミンの何れかであることを特徴とするレジスト組成物。

【請求項 1 8】 請求項 1 6 または 1 7 に記載のレジスト組成物において、  
前記アミン類の沸点が、1 0 1 . 3 K P a において 2 0 0 ～ 3 5 0 ℃であることを特徴とするレジスト組成物。

【請求項 1 9】 請求項 1 から 1 8 の何れかに記載のレジスト組成物を被加工基板に塗布することにより、レジスト膜を形成する塗布工程と、  
前記形成されたレジスト膜を加熱処理する露光前加熱処理工程と、  
前記加熱処理されたレジスト膜に、所定のマスクを介して波長が 1 5 0 ～ 2 5 0 n m の活性光線を照射して、前記レジスト膜を露光する露光工程と、  
前記露光後のレジスト膜を加熱処理する露光後加熱処理工程と、  
前記レジスト膜を現像することにより、レジストパターンを形成する現像工程と、  
を含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 2 0】 請求項 1 9 に記載の製造方法において、  
前記現像工程により形成されたレジストパターンをマスクとして、ドライエッチング処理するエッチング工程を更に含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 2 1】 請求項 1 9 または 2 0 に記載の製造方法において、  
前記露光工程は、A r F エキシマレーザ光を活性光線として、前記レジスト膜



を露光することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明が属する技術分野】

本発明は、レジスト組成物及びこのレジスト組成物を使用した半導体装置の製造方法に係り、特にA r Fエキシマレーザを光源として用いる半導体素子の微細加工に好適なレジスト組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年、半導体集積回路は高集積化が進み、集積回路の最小パターン幅はサブハーフミクロンの領域に至り、さらに素子の微細化が進んでいる。この微細化を支えているリソグラフィー技術は、被加工基板表面にレジストを塗布して感光膜を形成する工程、光を照射して所定のパターンを露光する工程、必要に応じ加熱処理する工程、次いでそれを現像して所望の微細パターンを形成する工程、及び、この微細パターンを保護膜として被加工基板に対してエッチング等の加工を行なう工程が含まれる。

【0003】

そして、現在では0.18  $\mu$ m以下の微細パターンを形成するリソグラフィー技術が要求されている。パターンの微細化を図る手段の一つとして、レジストのパターン形成の際に使用される露光光の短波長化が、従来より進められている。

従来、例えば64Mビットまでの集積度のDRAMの製造には、高圧水銀灯のi線（波長：365nm）が光源として使用されてきた。

そして、近年、256MビットDRAMの量産プロセスには、上記i線に替わり、K r Fエキシマレーザー（波長：248nm）が露光光源として実用化されている。

更に、現在では、1Gビット以上の集積度を持つDRAMの製造を目的として、より短波長の光源が検討されており、A r Fエキシマレーザー（波長：193nm）、F<sub>2</sub>エキシマレーザー（波長：157nm）、X線、電子線の利用が有効であると考えられている。上記光源の中で、解像力の良いA r Fエキシマレー

ザー・リソグラフィー技術が有望である。

【 0 0 0 4 】

ところで、従来の i 線を利用するリソグラフィーでは、レジスト組成物のベース樹脂として、高いドライエッチング耐性を得るためにノボラック樹脂等のアルカリ可溶性フェノール樹脂が使用されていた。

しかし、上記アルカリ可溶性フェノール樹脂は i 線に対する透過性は良好なもの、それより短波長の遠紫外線光や真空紫外線光に対しては透過性が悪化してしまう。特に、ArFエキシマレーザーを光源とする露光光に対しては、樹脂内の芳香環が光を吸収するために透過率が極端に悪化する。

その為に、短波長の露光光は、レジスト膜の底部まで十分に感光させることができずに、良好な断面形状を有するレジストパターンが形成できない、即ち、十分な解像力が得られないという問題点があった。

【 0 0 0 5 】

そこで、短波長の露光光に対して優れた透過性を有する樹脂として、芳香環を持たないメタクリル酸エステル系共重合樹脂を用いることが検討されている。

【 0 0 0 6 】

ここで、芳香環を樹脂中に含まないと、ドライエッチング耐性が著しく低下するという問題がある。この問題を解決するために、エステル部分にアダマンタンチル基やノルボルニル基などの脂環式炭化水素基を有する重合体が報告されている。

しかし、上記脂環基を有するモノマーの単独重合体では、疎水性が高く被加工基板（例えば、シリコン基板）との密着性が悪く、均一な塗布膜を再現性よく形成することは困難である。このため、現像特性も悪く、解像力が劣るという問題がある。

そこで、上記樹脂に現像特性を向上させる共重合体成分や、密着性を向上させる共重合体成分を含んだ共重合体を付加して、それらの共重合体とすることにより、レジストのベース樹脂としていた。

しかし、この共重合体成分の含有率は約 5 0 モル % 以上必要であるため、ドライエッチング耐性が著しく低くなり、実用性に乏しいという問題があった。

【 0 0 0 7 】

【発明が解決しようとする課題】

以上説明したように、A r Fエキシマレーザー等の短波長光に対して優れた透過性を有する脂環式メタクリレートをベース樹脂として用いた従来のレジスト組成物では、構成成分に十分な脂環式炭化水素基を含有していなかった。

このため、レジストパターン形成後に行われるドライエッチングに対する耐性が低く、レジストパターンの膜厚が減少してしまう問題や、マスキリニアリティが悪いという問題があった。

従って、従来のレジスト組成物では、レジストパターンが被加工基板に正確に転写されないという欠点があった。

【 0 0 0 8 】

本発明は、上記従来の課題を解決するためになされたもので、250nm以下の波長の遠紫外線、特にA r Fエキシマレーザー光に対する解像力がよく、さらに、優れたドライエッチング耐性を有するレジスト組成物を提供することを目的とする。

【 0 0 0 9 】

【課題を解決する為の手段】

請求項1の発明に係るレジスト組成物は、1分子中に2個以上のアダマンチル骨格を有する第1の化合物を少なくとも1種類と、

ベース樹脂と、

活性光線の照射により酸を発生する第2の化合物と、

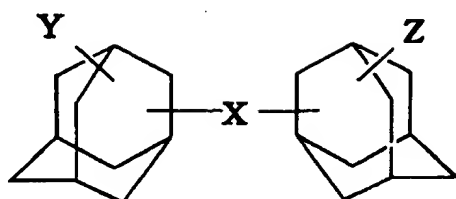
を含有することを特徴とするものである。

【 0 0 1 0 】

請求項2の発明に係るレジスト組成物は、請求項1に記載のレジスト組成物において、

下記化学式で表される前記第1の化合物を、少なくとも1種類含有することを特徴とするものである。

【化 2】



(上記化学式中、X, Y, Zは下記のように表される。

X:  $-(OCO)_m-(CH_2)_n-(COO)_m-$

( $m=0, 1$   $n=0, 1, 2, 3$  (但し、 $n=0$ のとき $m=0$ ))

Y, Z: H, OH, F, Cl, Br, R, COOR

(Y=Zでもよく、YとZが同一のアダマンチル骨格に導入されてもよい。Rは、炭素数1から8の直鎖または分岐アルキル基を示す。))

【0011】

請求項3の発明に係るレジスト組成物は、請求項1または2に記載のレジスト組成物において、

前記第1の化合物が、3, 3'-ジブromo-1, 1'-ビアダマンタン、ジ(1-アダマンチル)コハク酸、ジ(1-アダマンチル)マロン酸、3, 3'-ジ(カルボキシメチル)-1, 1'-ビアダマンタン、3, 3'-ジ(カルボキシエチル)-1, 1'-ビアダマンタン、3, 3'-ジ(カルボキシn-プロピル)-1, 1'-ビアダマンタン、3, 3'-ジ(カルボキシn-ブチル)-1, 1'-ビアダマンタン、3, 3'-ジ(カルボキシtert-ブチル)-1, 1'-ビアダマンタン、3, 3'-ジ(カルボキシn-ヘキシル)-1, 1'-ビアダマンタン、3, 3'-ジ(カルボキシn-オクチル)-1, 1'-ビアダマンタン、2-(2-メチルアダマンチル)-2'-アダマンチルメタンの何れかであることを特徴とするものである。

【0012】

請求項4の発明に係るレジスト組成物は、請求項1から3の何れかに記載のレジスト組成物において、

前記第1の化合物の含有量が、1~50重量%であることを特徴とするものである。

【 0 0 1 3 】

請求項 5 の発明に係るレジスト組成物は、請求項 1 に記載のレジスト組成物において、

前記ベース樹脂が、ポリ（アクリル酸）重合体、ポリ（メタクリル酸）重合体、ポリ（アクリル酸エステル－アクリル酸）共重合体、ポリ（メタクリル酸エステル－メタクリル酸）共重合体のうちの少なくとも 1 つであることを特徴とするものである。

【 0 0 1 4 】

請求項 6 の発明に係るレジスト組成物は、請求項 5 に記載のレジスト組成物において、

前記ベース樹脂が、前記第 2 の化合物から発生した酸の作用によりアルカリ可溶性となる官能基を有することを特徴とするものである。

【 0 0 1 5 】

請求項 7 の発明に係るレジスト組成物は、請求項 5 に記載のレジスト組成物において、

前記ベース樹脂が、前記第 2 の化合物から発生した酸の作用によりアルカリ不溶性となる官能基を有することを特徴とするものである。

【 0 0 1 6 】

請求項 8 の発明に係るレジスト組成物は、請求項 5 から 7 の何れかに記載のレジスト組成物において、

前記ベース樹脂の重量平均分子量が、2 0 0 0 ～ 1 0 0 0 0 0 であることを特徴とするものである。

【 0 0 1 7 】

請求項 9 の発明に係るレジスト組成物は、請求項 5 から 8 の何れかに記載のレジスト組成物において、

前記ベース樹脂の含有量が、5 0 ～ 9 5 重量％であることを特徴とするものである。

【 0 0 1 8 】

請求項 1 0 の発明に係るレジスト組成物は、請求項 1 に記載のレジスト組成物

において、

前記第 2 の化合物が、トリフェニルスルホニウム塩誘導体、オニウム塩、ジアゾスルホン類、ジアゾケツスルホン類、イミノスルホネート類、ジスルホン類、光により酸を発生する基をポリマーの主鎖もしくは側鎖に導入した高分子、2-オキシシクロヘキシル基を有する脂肪族アルキルスルホニウム塩類、N-ヒドロキシスクシンイミドスルホネート類のうちの少なくとも 1 つであることを特徴とするものである。

【 0 0 1 9 】

請求項 1 1 の発明に係るレジスト組成物は、請求項 1 0 に記載のレジスト組成物において、

前記第 2 の化合物の含有量が、0. 0 0 1 ~ 3 0 重量%であることを特徴とするものである。

【 0 0 2 0 】

請求項 1 2 の発明に係るレジスト組成物は、請求項 1 に記載のレジスト組成物において、

前記第 1 の化合物、前記第 2 の化合物、及び前記ベース樹脂を溶解する溶媒を更に含有することを特徴とするものである。

【 0 0 2 1 】

請求項 1 3 の発明に係るレジスト組成物は、請求項 1 2 に記載のレジスト組成物において、

前記溶媒が、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、 $\beta$ -メトキシイソ酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸プロピル、メチルイソブチ

ルケトン、酢酸エチル、酢酸 2-エトキシエチル、酢酸イソアミル、乳酸メチル、乳酸エチル、トルエン、キシレン、酢酸シクロヘキシル、ジアセトンアルコール、N-メチルピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、 $\gamma$ -ブチロラクトン、N, N-ジメチルアセトアミドのうちの少なくとも 1 つであることを特徴とするものである。

【 0 0 2 2 】

請求項 1 4 の発明に係るレジスト組成物は、請求項 1 に記載のレジスト組成物において、

ノニオン系界面活性剤を更に含有することを特徴とするものである。

【 0 0 2 3 】

請求項 1 5 の発明に係るレジスト組成物は、請求項 1 4 に記載のレジスト組成物において、

前記ノニオン系界面活性剤が、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノラウレートの何れかであることを特徴とするものである。

【 0 0 2 4 】

請求項 1 6 の発明に係るレジスト組成物は、請求項 1 に記載のレジスト組成物において、

アミン類を更に含有することを特徴とするものである。

【 0 0 2 5 】

請求項 1 7 の発明に係るレジスト組成物は、請求項 1 6 に記載のレジスト組成物において、

前記アミン類は、ノニルアミン、デシルアミン、トリデシルアミン、テトラデシルアミン、ペンタデシルアミン、ジアミルアミン、トリブチルアミン、トリアミルアミン、ジ(4-メチルペンジル)アミン、ジフェニルアミン、トリペンジルアミン、ヘキサメチレントトラミンの何れかであることを特徴とするものである。

る。

【 0 0 2 6 】

請求項 1 8 の発明に係るレジスト組成物は、請求項 1 6 または 1 7 に記載のレジスト組成物において、

前記アミン類の沸点が、1 0 1 . 3 K P a において 2 0 0 ~ 3 5 0 ℃であることを特徴とするものである。

【 0 0 2 7 】

請求項 1 9 の発明に係る半導体装置の製造方法は、請求項 1 から 1 8 の何れかに記載のレジスト組成物を被加工基板に塗布することにより、レジスト膜を形成する塗布工程と、

前記形成されたレジスト膜を加熱処理する露光前加熱処理工程と、

前記加熱処理されたレジスト膜に、所定のマスクを介して波長が 1 5 0 ~ 2 5 0 n m の活性光線を照射して、前記レジスト膜を露光する露光工程と、

前記露光後のレジスト膜を加熱処理する露光後加熱処理工程と、

前記レジスト膜を現像することにより、レジストパターンを形成する現像工程と、

を含むことを特徴とするものである。

【 0 0 2 8 】

請求項 2 0 の発明に係る半導体装置の製造方法は、請求項 1 9 に記載の製造方法において、

前記現像工程により形成されたレジストパターンをマスクとして、ドライエッチング処理するエッチング工程を更に含むことを特徴とするものである。

【 0 0 2 9 】

請求項 2 1 の発明に係る半導体装置の製造方法は、請求項 1 9 または 2 0 の何れかに記載の製造方法において、

前記露光工程は、A r F エキシマレーザ光を活性光線として、前記レジスト膜を露光することを特徴とするものである。

【 0 0 3 0 】

【発明の実施の形態】



以下、本発明の実施の形態について説明する。

# 実施の形態 1.

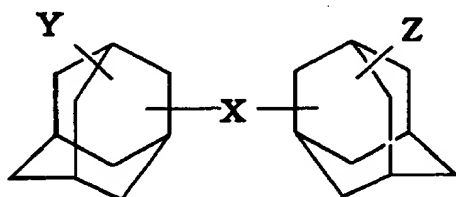
本発明の実施の形態 1 によるレジスト組成物は、1 分子中に 2 個以上のアダマンチル骨格をもつ第 1 の化合物を少なくとも 1 種類と、  
ベース樹脂と、  
活性光線の照射により酸を発生する第 2 の化合物と、  
を含有する。

## 【0031】

先ず、上記レジスト組成物に含有される第 1 の化合物について詳細に説明する。

上記第 1 の化合物は、下記化学式で表される低分子化合物である。

## 【化 3】



(上記化学式中、X, Y, Z は下記のように表される。

X :  $-(OCO)_m-(CH_2)_n-(COO)_m-$

( $m=0, 1$   $n=0, 1, 2, 3$  (但し、 $n=0$  のとき  $m=0$ ))

Y, Z : H, OH, F, Cl, Br, R, COOR

(Y = Z でもよく、Y と Z が同一のアダマンチル骨格に導入されてもよい。R は、炭素数 1 から 8 の直鎖または分岐アルキル基を示す。))

## 【0032】

また、上記第 1 の化合物の具体例として、例えば、3, 3'-ジブromo-1, 1'-ビアダマンタン、ジ(1-アダマンチル)コハク酸、ジ(1-アダマンチル)マロン酸、3, 3'-ジ(カルボキシメチル)-1, 1'-ビアダマンタン、3, 3'-ジ(カルボキシエチル)-1, 1'-ビアダマンタン、3, 3'-ジ(カルボキシ n-プロピル)-1, 1'-ビアダマンタン、3, 3'-ジ(カルボキシ n-ブチル)-

1, 1-ビアダマンタン、3, 3'-ジ(カルボキシtert-ブチル)-1, 1-ビアダマンタン、3, 3'-ジ(カルボキシn-ヘキシル)-1, 1-ビアダマンタン、3, 3'-ジ(カルボキシn-オクチル)-1, 1-ビアダマンタン、2-(2-メチルアダマンチル)-2'-アダマンチルメタン、等が挙げられる。

【0033】

また、上記第1の化合物は、単独で、または2種類以上の組み合わせで使用する。すなわち、レジスト組成物内に、少なくとも1種類の第1の化合物が含有される。

【0034】

そして、上記第1の化合物の含有量は、レジスト組成物の全重量(固形分)を基準とすると(以下、固形分換算と称する)、通常レジスト組成物中に1~50重量%の範囲で含有され、好ましくは3~40重量%、更に好ましくは5~30重量%の範囲で含有される。

【0035】

次に、レジスト組成物に含有されるベース樹脂に関して詳細に説明する。

上記ベース樹脂の具体例として、例えば、ポリ(アクリル酸)重合体、ポリ(メタクリル酸)重合体、ポリ(アクリル酸エステル-アクリル酸)共重合体、ポリ(メタクリル酸エステル-メタクリル酸)共重合体、等の高分子化合物が挙げられる。

また、上記ベース樹脂は、遠紫外線光や真空紫外線光等の短波長光に対して透過性の優れた高分子化合物であり、2種類以上のベース樹脂を組み合わせで使用してもよい。

【0036】

そして、上記ベース樹脂の重量平均分子量(Mw)は、通常、2,000~100,000、好ましくは3,000~50,000である。

分子量(Mw)が2,000未満では、ドライエッチング耐性、耐熱性、被加工基板との密着性が不十分であり、分子量(Mw)が100,000を超えるとレジスト感度が低下するため好ましくない。

【0037】

さらに、分散度 ( $M_w$  (重量平均分子量) /  $M_n$  (数平均分子量)) は、5.0 以下、好ましくは 4.0 以下である。

分散度 ( $M_w/M_n$ ) が 5.0 を超えると、ベース樹脂のレジスト溶媒への溶解性が低下してしまう。このため、レジスト塗布時にレジスト膜が白濁したり、あるいは感度や解像度などのレジスト特性が低下する傾向を示す。また、分散度が小さすぎると、レジスト膜がもろくなったり、レジスト膜の耐熱性が低下する。

#### 【0038】

また、ベース樹脂の含有量は、固形分換算で 50 ~ 95 重量% の範囲が好ましい。

#### 【0039】

また、上記レジスト組成物をポジ型レジストとして作用させる場合、上記ベース樹脂は、上記第 2 の化合物から発生する酸 (後述) の作用によりアルカリ可溶性となる官能基 (保護基) を有する。

すなわち、上記レジスト組成物からなるレジスト膜に活性光線が照射 (露光) されると、光酸発生剤が酸を生成する。この酸の作用を受けて、上記各官能基 (保護基) が脱離して、カルボン酸等の極性基を形成する。この結果、被照射部分 (露光領域) の溶解度が変化し、アルカリ水溶液や極性溶媒に対して可溶性となるため、このレジスト組成物はポジ型レジストとして作用する。

ここで、酸と反応してアルカリ可溶性となる官能基 (保護基) としては、例えば、 $-COOR$  基もしくは  $-OCOR$  基等が挙げられる。ここで、R の具体例としては、 $t$ -ブチル基、 $t$ -アミル基、ノルボルニル基、シクロデカニル基、イソプロピルエチル基、3-メチルピラニル基、テトラヒドロピラン-2-イル基、テトラヒドロフラン-2-イル基、4-メトキシテトラヒドロピラン-4-イル基、1-エトキシエチル基、1-ブトキシエチル基、1-プロポキシエチル基、3-オキソシクロヘキシル基、等が挙げられる。

#### 【0040】

また、上記ベース樹脂に、上記官能基ではなく、酸と反応して開裂する結合を有する二価の有機基を付加することによっても、上記レジスト組成物をポジ型レ

ジストとして作用させることができる。

ここで、上記二価の有機基の具体例としては、カルボニルオキシ基、オキシカルボニルオキシ基、スルホニル基、フェノキシ基が挙げられ、好ましくはカルボニルオキシ基もしくはオキシカルボニルオキシ基が用いられる。

#### 【 0 0 4 1 】

一方、上記レジスト組成物をネガ型レジストとして作用させる場合、上記ベース樹脂は、上記第2の化合物から発生する酸（後述）の作用によりアルカリ不溶性となる官能基を有する。

ここで、酸と反応してアルカリ不溶性となる官能基としては、例えば、酸と反応して架橋性を有する官能基があり、その具体例として、ビニル基、1-プロペニル基、アリル基、1-ブテニル基、3-ブテニル基、1-ペンテニル基、2-ペンテニル基、4-ペンテニル基、1-ヘキセニル基、2-ヘキセニル基、3-ヘキセニル基、4-ヘキセニル基、5-ヘキセニル基、2-シクロブテニル基、2-シクロペンテニル基、1-メチル-2-シクロペンテニル基、2-シクロヘキセニル基、3-メチル-2-シクロヘキセニル基、1, 2-プロパジエニル基、1, 3-ブタジエニル基、2, 3-ブタジエニル基、1, 3-ペンタジエニル基、2, 3-ペンタジエニル基、2, 4-ペンタジエニル基、2, 4-シクロペンタジエニル基、1-メチル-2, 4-シクロペンタジエニル基、3-メチル-2, 4-シクロペンタジエニル基、3, 4-ジメチル-2, 4-シクロペンタジエニル基、2, 5-シクロヘキサジエニル基、3, 5-ジメチル-2, 5-シクロヘキサジエニル基等が挙げられる。

#### 【 0 0 4 2 】

次に、上記レジスト組成物に含有される第2の化合物について詳細に説明する。

上記第2の化合物は、下記活性光線の照射により分解して酸を発生する光酸発生剤である。上記光酸発生剤としては、光カチオン重合の光開始剤、光ラジカル重合の光開始剤、色素類の光消色剤、光変色剤、又は、紫外線、遠紫外線、Kr Fエキシマレーザー光、Ar Fエキシマレーザー光、電子線、X線、分子線、イオンビーム等の活性光線により酸を発生するマイクロフォトレジストで公知の光

酸発生剤が用いられる。また、本発明においては、250nm以下の光で酸を発生する光酸発生剤であることが好ましい。

なお、本発明においては、活性光線は、上記した如く放射線を包含する広い概念で用いられる。

【0043】

また、上記光酸発生剤の具体例として、トリフェニルスルホニウム塩誘導体及びオニウム塩（スルホニウム塩、ヨードニウム塩、ホスホニウム塩、ジアゾニウム塩、アンモニウム塩）が挙げられる。

ここで、上記オニウム塩の具体例としては、ジフェニルヨードニウムトリフレート、ジフェニルヨードニウムピレンスルホネート、ジフェニルヨードニウムドデシルベンゼンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフレート、トリフェニルスルホニウムヘキサフルオロアンチモネート、ジフェニルヨードニウムヘキサフルオロアンチモネート、トリフェニルスルホニウムナフタレンスルホネート、トリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネート、トリフェニルスルホニウムカンファースルホニウム、（4-メトキシフェニル）フェニルヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート、ビス（*tert*-ブチルフェニル）ヨードニウムトリフルオロメタンスルホネート等が挙げられる。

【0044】

また、ジアゾジスルホン類、ジアゾケツスルホン類、イミノスルホネート類、ジスルホン類等も、上記光酸発生剤として好適に用いられる。

さらに、光により酸を発生する基を、主鎖もしくは側鎖に導入した高分子化合物も、上記光酸発生剤として好適に用いることができ、その具体例として、2-オキシシクロヘキシル基を有する脂肪族アルキルスルホニウム塩類、及びN-ヒドロキシスクシンイミドスルホネート類等が挙げられる。

【0045】

また、これらの光酸発生剤は、単独で、もしくは2種以上を組み合わせ用いられる。また、適当な増感剤と組み合わせ用いてもよい。

【0046】

上記第2の化合物としての光酸発生剤の含有量は、固形分換算で通常0.00

1～30重量%、好ましくは0.01～20重量%、更に好ましくは0.2～5重量%である。

ここで、光酸発生剤の含有量が、0.001重量%より少ないと感度が低くなり、40重量%より多いとレジストの光吸収が高くなりすぎてプロファイルの劣化やプロセスマージン、特にバークマージンが狭くなるため、好ましくない。

【0047】

以上説明したように、本実施の形態1によるレジスト組成物は、1分子中に2個以上のアダマンチル骨格を有する第1の化合物と、ベース樹脂と、例えばArFエキシマレーザ光等の活性光線の照射により酸を発生する第2の化合物としての光酸発生剤と、を含有する。

従って、上記レジスト組成物は第1の化合物を含むため、優れたドライエッチング耐性が得られる。

なお、1分子中に1個のアダマンチル骨格を含む化合物では、十分なドライエッチング耐性が得られなかった。

【0048】

また、光酸発生剤から発生する酸の作用によりアルカリ可溶性となる官能基が上記ベース樹脂に含まれる場合には、本発明のレジスト組成物はポジ型レジストとなる。一方、ベース樹脂が、上記酸の作用によりアルカリ不溶性となる官能基を有する場合には、本発明のレジスト組成物はネガ型レジストとなる。

【0049】

また、上記本発明のレジスト組成物に、ノニオン系界面活性剤を添加することにより、上記レジスト組成物の塗布性や現像性が向上する。

ここで、上記ノニオン系界面活性剤の具体例として、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート、ポリオキシエチレンソルビタンモノステアレート、ソルビタンモノラウレート等が挙げられる。

【0050】

また、本発明のレジスト組成物は、上記第1の化合物、上記ベース樹脂、上記第2の化合物を溶解するための溶剤を更に含有する。ここで、上記溶剤としては、上記ベース樹脂としての高分子化合物と、上記第2の化合物としての光酸発生剤とを十分に溶解し、且つそのレジスト溶液をスピンコート法等の方法で塗布することにより、均一な塗布膜を形成可能な有機溶媒であれば、いかなる溶媒でもよい。

上記溶剤の具体例として、例えばエチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、 $\beta$ -メトキシイソ酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸プロピル、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸2-エトキシエチル、酢酸イソアミル、乳酸メチル、乳酸エチル、トルエン、キシレン、酢酸シクロヘキシル、ジアセトンアルコール、N-メチルピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、 $\gamma$ -ブチロラクトン、N, N-ジメチルアセトアミド等が挙げられる。また、上記溶媒は、単独、もしくは2種以上を組み合わせ用いられる。

また、上記溶媒の選択は、上記レジスト組成物の各成分の溶解性や、被加工基板への塗布性、保存安定性等に影響するため重要である。上記溶媒に含まれる水分はこれらの性能に影響するため、少ない方が好ましい。

また、上記溶媒に上記各成分を溶解した後、例えば孔径0.05  $\mu$ m~0.2  $\mu$ m程度のフィルターで濾過することによってレジスト溶液（後述）として調製される。

#### 【0051】

また、本発明のレジスト組成物に、アミン類を添加することによって、ArFエキシマレーザなどの短波長の活性光線を露光源として用いた場合であっても、

解像度、パターン形状、マスキリニアリティなどのレジスト特性を向上させることかできる。

上記アミン類の具体例として、ノニルアミン、デシルアミン、トリデシルアミン、テトラデシルアミン、ペンタデシルアミン等の脂肪族第一アミン類；ジアミルアミン等の脂肪族第二アミン類；トリブチルアミン、トリアミルアミン等の脂肪族第三アミン類；ジ（４－メチルベンジル）アミン、ジフェニルアミン、トリベンジルアミン等の芳香族アミン類；ヘキサメチレンテトラミン等の環状脂肪族アミン類；等が挙げられる。これらの中で、ジフェニルアミン等の芳香族アミン類と、ヘキサメチレンテトラミン等の環状脂肪族アミン類が好適である。

また、上記アミン類は、その沸点が 1 0 1 . 3 K P a で 2 0 0 ～ 3 5 0 ℃、好ましくは 2 1 0 ～ 3 3 0 ℃ である高沸点化合物であることが好ましい。これは、被加工基板上にレジスト膜を形成した後、高温でバークする工程を有するためである。

また、アミン類の分子量は、1 0 0 ～ 2 4 0、好ましくは 1 2 0 ～ 2 2 0、より好ましくは 1 4 0 ～ 2 0 0 である。

ここで、分子量が大きすぎると、一般に融点が高くなる傾向にあり、保存時やアルカリ現像液による現像時にアミン類が析出する可能性がある。逆に、小さすぎると、沸点が低くなってしまう。

また、沸点が高すぎると、通常、分子量も大きく、形状がかさばるため膜中の拡散が不十分となり、レジスト膜表面の難溶化層の影響を受けて形状が低下するという問題があり、逆に、沸点が低すぎると、パターン形成時のバーク温度で揮発してしまい、十分な効果が得られない。

#### 【 0 0 5 2 】

なお、上記レジスト組成物に、必要に応じて溶解阻止剤、界面活性剤、色素、安定剤、塗布性改良剤、染料などの他の成分を添加してもよい。

また、本発明のレジスト組成物は、メタル等の金属不純物やクロルイオンなどの不純物成分を 1 0 0 p p b 以下に低減しておくことが好ましい。これらの不純物が多く存在すると、半導体デバイスを製造する上で動作不良、欠陥、収率低下を招いたりするので好ましくない。



## 【 0 0 5 3 】

実施の形態 2.

以下、本発明の実施の形態 2 による半導体装置の製造方法について説明する。  
この製造方法は、実施の形態 1 によるレジスト組成物を用いた半導体装置の製造方法である。

## 【 0 0 5 4 】

先ず、第 1 の化合物と、ベース樹脂と、第 2 の化合物とを含有するレジスト組成物（以下、第 1 のレジスト組成物と称する；実施の形態 1 参照）を用いた半導体装置の製造方法について説明する。

上記第 1 のレジスト組成物を被加工基板上に回転塗布法等の適当な塗布方法により塗布することにより、レジスト膜を形成する。

ここで、上記被加工基板としては、半導体装置の製造において通常用いられる基板であればよく、例えばシリコン基板、化合物半導体基板、ガラス基板、非磁性セラミックス基板等が挙げられる。また、被加工基板上には、所望の層、例えばシリコン酸化物層、配線用金属層、層間絶縁膜、磁性膜、反射防止膜層等が形成されていてもよく、また各種の配線、回路等が形成されていてもよい。

また、上記基板上に形成されるレジスト膜の膜厚は、約 0. 0 1 ~ 1 0  $\mu$  m の範囲が好ましい。ここで、A r F エキシマレーザを露光光源とする場合には、約 0. 1 ~ 1. 5  $\mu$  m が好適なレジスト膜厚である。

## 【 0 0 5 5 】

次に、基板上に塗布されたレジスト膜を、このレジスト膜が劣化しない温度である約 6 0 ~ 1 6 0 °C で、約 3 0 ~ 3 0 0 秒間加熱処理するプリバーク（露光前加熱処理）を行う。

ここで、プリバークの温度が低く、時間が短い場合には、レジスト膜中の残留溶剤が多くなり、レジスト膜の密着性が劣化する可能性がある。逆に、プリバークの温度が高く、時間が長い場合には、上記第 1 のレジスト組成物の構成成分であるベース樹脂や、第 2 の化合物が熱分解してしまい、レジスト膜が熱硬化してしまう可能性がある。

## 【 0 0 5 6 】

次いで、上記レジスト膜に、所定のマスクを介して波長が150～250nmの活性光線（露光光）を露光する。

露光工程に用いられる露光装置としては、例えば、紫外線露光装置、X線露光装置、電子ビーム露光装置、KrFエキシマ露光装置、ArFエキシマ露光装置、F<sub>2</sub>エキシマ露光装置等が挙げられるが、本実施の形態2の製造方法では、ArFエキシマレーザを露光光源とする上記ArFエキシマ露光装置が好適である。

#### 【0057】

そして、上記プリベークと同様にして、露光後のレジスト膜を、約60～160℃、好ましくは約90～150℃の温度で、加熱処理するポストベーク（PEB、露光後加熱処理）を行う。

このポストベークにより、酸を触媒とする官能基（保護基）の脱離を生じさせるとともに、レジスト膜中に残存する定在波を消失させ、さらに光酸発生剤等をレジスト膜中に拡散させる。

#### 【0058】

次に、レジスト膜を現像することにより、ドライエッチング耐性に優れたレジストパターンが得られる。

ここで、現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ類、エチルアミン、*n*-プロピルアミン等の第一アミン類、ジエチルアミン、ジ-*n*-ブチルアミン等の第二アミン類、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第三アミン類、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン類、水酸化テトラメチルアンモニウム（TMAH）、水酸化テトラエチルアンモニウム（TEAH）、トリメチルヒドロキシメチルアンモニウムヒドロキシド、トリエチルヒドロキシメチルアンモニウムヒドロキシド、トリメチルヒドロキシエチルアンモニウムヒドロキシド等の第四級アンモニウム塩、ピロール、ピペリジン、1,8-ジアザビシクロ-[5.4.0]-7-ウンデセン、1,5-ジアザビシクロ-[4.3.0]-5-ノナン等の環状アミン類等、のアルカリ水溶液が用いられる。

## 【 0 0 5 9 】

また、このアルカリ性水溶液に、アルコール類やケトン類等の親水性の有機溶剤や、ノニオン系や陰イオン性界面活性剤及び陽イオン性界面活性剤や消泡剤等を適当量添加してもよい。これらの添加剤により、被加工基板との密着性を高めたり、現像液の使用量を低減させたり、現像時の気泡に起因する欠陥を低減させることができる。

## 【 0 0 6 0 】

次に、上記第 1 のレジスト組成物に、アミン類（実施の形態 1 参照）が添加されたレジスト組成物（以下、第 2 のレジスト組成物と称する）を用いた半導体装置の製造方法について説明する。

第 2 のレジスト組成物を用いた半導体装置の製造方法は、上記第 1 のレジスト組成物を用いた製造方法と概略同じであるため、以下、相違点を中心に簡単に説明する。

## 【 0 0 6 1 】

先ず、上記第 2 のレジスト組成物を、被加工基板上に塗布することにより、膜厚が  $0.01\mu\text{m} \sim 2\mu\text{m}$  程度のレジスト膜を形成する。

次に、露光前にレジストが熱により劣化しない温度である  $80 \sim 190^\circ\text{C}$ 、好ましくは  $100 \sim 170^\circ\text{C}$  でプリベークを行う。

そして、紫外線、KrF エキシマレーザや ArF エキシマレーザによる遠紫外線、真空紫外線、電子線、X 線、レーザ光等の放射線（活性光線）、特に ArF エキシマレーザを光源とする露光光を、上記レジスト膜にマスクを介して照射（露光）する。

さらに、露光後のポストベークを、 $70 \sim 180^\circ\text{C}$  程度で行った後、上述した現像液を用いて現像を行うと、ドライエッチング耐性に優れたレジストパターンが得られる。

## 【 0 0 6 2 】

以上説明したように、本第 2 の実施の形態による半導体装置の製造方法は、実施の形態 1 による上記第 1 のレジスト組成物を被加工基板上に塗布して、所定の膜厚のレジスト膜を形成した後、プリベークを行う。そして、このレジスト膜に所

定のマスクを介してArFエキシマレーザを光源とした活性光線を露光した後、ポストバークを行う。最後に、現像することによって、ドライエッチング耐性に優れたレジストパターンが形成される。

また、アミン類を添加した上記第2のレジスト組成物を用いた半導体装置の製造方法によって形成されたレジストパターンは、解像度、パターン形状、マスクリニアリティに優れていた。

#### 【0063】

なお、レジスト膜を形成する前に、被加工基板の疎水化処理を行うことにより、レジスト膜の密着性を高めることができる。その際に用いられる好適な疎水化処理剤としては、例えば1, 1, 1, 3, 3, 3-ヘキサメチルジシラザン(HMDS)等が挙げられる。

#### 【0064】

実施の形態3.

以下、本実施の形態3において、前記レジスト組成物に含有される第1の化合物(実施の形態1参照)の一例である3, 3'-ジカルボプロポキシ-1, 1'-ピアダマンタンの製造方法について説明する。

#### 【0065】

まず、3, 3'-ジヒドロキシ-1, 1'-ピアダマンタン(0.5g/1.65mmol)を、濃硫酸(5ml)に溶解させ、20℃でギ酸(1ml)をゆっくりと滴下した。

次に、2時間攪拌した後、この反応液を氷に注ぎ、析出物を濾取した。

さらに、その析出物を水酸化ナトリウム水溶液に溶解させた後、濾過して不溶分を除去した。

再度、濾液に塩酸を加えて強酸性として、カルボン酸を析出させた後、濾取し、洗液が中性になるまで水洗した。

その後、メタノールで洗浄し、真空乾燥した。

#### 【0066】

以上の工程により得られた3, 3'-ジカルボキシ-1, 1'-ピアダマンタンに、チオニルクロリド(10ml)を添加し、3時間還流して均一溶液とした後、

過剰のチオニルクロリドを減圧下で留去した。

そこへ脱水処理した *n*-プロパノール (10 ml) を添加し、1 時間還流した後、さらに反応液にメタノールを加えて濾過した後、濾液を濃縮した。

次に、ヘキサンを加えて不溶分を濾過した後、濾液を濃縮した。

最後に、アセトンを加えて不溶分を濾過した後、濾液を濃縮することにより、3,3'-ジカルボプロポキシ-1, 1'-ビアダマンタンが得られた。

#### 【0067】

本実施の形態3による製造方法によって得られた第1の化合物としての3,3'-ジカルボプロポキシ-1, 1'-ビアダマンタンの収量は、0.6 gであり、ガスクロマトグラフィによる純度は、99.7%であった。また、この3,3'-ジカルボプロポキシ-1, 1'-ビアダマンタンを、ガスクロマトグラフィによる質量分析、NMRスペクトルより同定した。

#### 【0068】

実施の形態4.

以下、本実施の形態4において、前記レジスト組成物に含有される第1の化合物（実施の形態1参照）の一例である2-(2-メチルアダマンチル)-2'-アダマンチルメタン水酸化物の製造方法について説明する。

#### 【0069】

先ず、攪拌機、冷却管、ディーンスタークトラップを備えた200 mlの四つ口フラスコに、2-メチル-2-アダマンタノール41.5 g (250 mmol)、硫酸 (5 g)、*n*-ヘプタン120 mlを入れ、オイルバス中で加熱して、溶媒を還流させ、脱水しながら4時間反応させた。

#### 【0070】

反応終了後、その反応液を水100 g中に注ぎ、炭酸ナトリウム水溶液で中和処理することにより生成した生成物を、*n*-ヘプタンで抽出し、次いで油層を水で洗浄した。

その後、*n*-ヘプタンをロータリーエバポレーターで除去することにより得られた粗生成物を、シリカゲルカラムで分離後、再結晶させた。

#### 【0071】

次に、300mlのオートクレーブに、再結晶した化合物15g、n-オクタン150ml、5%Pd/C 3gを入れ、水素で3MPaに加圧して、200℃で5時間反応させた。

さらに、この反応により得られた化合物6gを四つ口フラスコに入れ、スターラーで攪拌しながら、滴下ロートで臭素25gを滴下した後、60℃で4時間反応させた。

#### 【0072】

反応終了後、反応液を冷却し、氷100g、四塩化炭素50mlの入ったフラスコに注ぎ、過剰の臭素を亜硫酸水素ナトリウムで処理した。

次に、四塩化炭素で処理し、水洗後、溶媒を留去すると、化合物12.2gが得られた。

次いで、100mlのオートクレーブに、この化合物、ピリジン50ml、水18mlを入れ、150℃で6時間反応させた。

反応終了後、炭酸ナトリウムを加え、反応で生成したピリジニウム塩を分解した。

さらに、固体を濾別し、溶媒を留去した後、水を加えて生成物を得た。

最後に、この生成物をシリカゲルカラムで分離することにより、2-(2-メチルアダマンチル)-2'-アダマンチルメタン水酸化物が得られた。

#### 【0073】

上記本実施の形態4による製造方法で得られた2-(2-メチルアダマンチル)-2'-アダマンチルメタン水酸化物を、ガスクロマトグラフィによる質量分析、NMRスペクトルより同定した。

#### 【0074】

実施の形態5.

以下、本実施の形態5による半導体装置の製造方法について説明する。

まず、上記第1の化合物としての3, 3'-ジブロモ-1, 1'-ビアダマンタンを20重量部、上記ベース樹脂としてのポリイソボルニルメタクリレート-メタクリル酸共重合体を100重量部、上記第2の化合物としてのトリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホナートを2重量部含有するレジスト組成物を

溶媒（実施の形態 1 参照）に溶解させて、レジスト溶液（固形分が 4 重量％）を調製した。

【0075】

次に、上記レジスト溶液を、ヘキサメチレンジシラザンにより 90℃で 180 秒間前処理したシリコン基板上にスピコートした後、115℃で 60 秒間プリベークすることにより、膜厚が 0.5  $\mu\text{m}$  のレジスト膜を形成した。

ここで、このレジスト薄膜の透過率の波長依存性を紫外可視分光光度計を用いて測定した。その結果、ArFエキシマレーザの中心波長である 193 nm における透過率は 60％であった。上記レジスト組成物を用いて形成されるレジスト膜は、単層レジストとして十分な透明性を示すことを確認した。

【0076】

そして、上記レジスト膜に、ArFエキシマレーザ露光装置（NA=0.6、 $\sigma=0.75$ ）によって、0.15  $\mu\text{m}$  のラインアンドスペースのパターンを 15 mJ/cm<sup>2</sup> の露光量で露光した。

露光後、115℃で 60 秒間ポストベークした。

次いで、2.38％テトラメチルアンモニウムハイドロオキシド水溶液で 60 秒間現像した後、純水でリンスすることにより、レジストパターンが得られた。

【0077】

上記レジストパターンを走査型電子顕微鏡で観察すると、このレジストパターンの断面形状は矩形であり、本発明のレジスト組成物の解像力が極めて優れていることを確認した。

【0078】

次に、上記レジストパターンが形成されたウェハーを、平行平板型エッチング装置に搭載し、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>流量 50 sccm、O<sub>2</sub>流量 15 sccm、圧力 5 mTorr、上部電極パワー 200 W、下部電極パワー 5 W、基板温度 -10℃の条件でドライエッチングを行った。

【0079】

そして、上記ドライエッチングによる、レジストパターンの膜減り量を測定した。

その結果、3, 3'-ジブromo-1, 1'-ピアダマンタンが添加されていない従来のレジスト組成物を用いて形成されたレジストパターンと比較して、エッチングによるレジストパターンの膜減り量が27%以上削減された。

## 【0080】

本実施の形態5による半導体装置の製造方法によれば、第1の化合物としての3, 3'-ジブromo-1, 1'-ピアダマンタンが添加されたレジスト組成物を用いてレジスト膜を形成し、このレジスト膜にArFエキシマレーザ光を露光してレジストパターンを形成した。そして、このレジストパターンをマスクとしてドライエッチングを行い、エッチングによるレジストパターンの膜減り量を測定した。

上記製造方法によれば、上記レジスト組成物から得られるレジスト膜は、ArFエキシマレーザに対して優れた透過性を有し、単層レジストとして十分な透明性を示した。

また、第1の化合物としての3, 3'-ジブromo-1, 1'-ピアダマンタンが添加されていないレジスト組成物を用いて形成された従来のレジストパターンと比較して、エッチングによるレジストパターンの膜減り量を27%以上削減できる。

## 【0081】

従って、ArFエキシマレーザ光に対して優れた透過率を有するレジスト膜を形成でき、極めて優れたドライエッチング耐性を有するレジストパターンを形成できる。これにより、レジスト膜の減少量と線幅変化量の少ない、安定したドライエッチングを行うことが可能となり、半導体装置のデバイス性能が向上する。

## 【0082】

なお、上記レジスト組成物に含有される上記第1の化合物としての3, 3'-ジブromo-1, 1'-ピアダマンタン(20重量部)を、3, 3'-ジカルボキシメチル-1, 1'-ピアダマンタン(20重量部)に代えてもよい。

これによれば、上記第1の化合物としての3, 3'-ジカルボキシメチル-1, 1'-ピアダマンタン(或いは、3, 3'-ジブromo-1, 1'-ピアダマンタン)が添加されていない従来のレジスト組成物を用いて形成されたレジストパター



ンと比較して、エッチングによるレジストパターンの膜減り量が10%以上削減された。また、このレジストパターンの断面形状は矩形であり、本発明のレジスト組成物の解像力が極めて優れていることを確認した。

【0083】

また、上記平行平板型エッチング装置の代わりに、 $\text{CF}_4$ 、 $\text{O}_2$ ガス系を用いたりアクティブイオンエッチング装置を用いてもよい。

これによれば、3, 3'-ジブロモ-1, 1'-ビアダマンタンが添加されていない従来のレジスト組成物を用いて形成されたレジストパターンと比較して、エッチングによるレジストパターンの膜減り量が15%以上削減できる。

【0084】

また、上記平行平板型エッチング装置の代わりに、 $\text{CF}_4$ 、 $\text{CHF}_3$ 、Arガス系を用いたECRプラズマエッチング装置を用いてもよい。

これによれば、3, 3'-ジブロモ-1, 1'-ビアダマンタンが添加されていない従来のレジスト組成物を用いて形成されたレジストパターンと比較して、エッチングによるレジストパターンの膜減り量が10%以上削減できる。

【0085】

また、上記露光装置を、ArFエキシマレーザ露光装置からKrFエキシマレーザ露光装置に代えるとともに、露光パターンを、 $0.15\mu\text{m}$ のラインアンドスペースのパターンから $0.18\mu\text{m}$ のラインアンドスペースパターンに代えてもよい。

これによれば、形成されたレジストパターンの断面形状は矩形であり、優れた解像力が得られた。また、3, 3'-ジブロモ-1, 1'-ビアダマンタンを添加しない従来のレジスト材料を用いた場合と比較して、エッチング膜減り量を27%以上削減できる。

【0086】

実施の形態6.

以下、本実施の形態6による半導体装置の製造方法について説明する。

本実施の形態6による半導体装置の製造方法は、実施の形態5で用いたレジスト組成物中の、3, 3'-ジブロモ-1, 1'-ビアダマンタン（第1の化合物）の

組成量を 0 重量部、10 重量部、20 重量部、30 重量部と変化させて、上記実施の形態 5 と同様の製造方法で、レジストパターンを形成し、ドライエッチングを行った。

そして、それぞれの場合において、ドライエッチングによるレジストパターンの膜減り量、すなわちレジスト膜のエッチング速度を測定した。

その結果を図 1 に示す。すなわち、図 1 は、レジスト組成物中の 3, 3'-ジブロモ-1, 1'-ビアダマンタン（第 1 の化合物）の組成量を変化させた場合の、レジスト膜のエッチング速度を示す図である。

同図に示すように、レジスト組成物に含有される 3, 3'-ジブロモ-1, 1'-ビアダマンタン（第 1 の化合物）の組成量を増加させると、上記レジスト組成物を用いて形成されるレジスト膜のエッチング速度が低下する。

#### 【0087】

以上説明したように、本実施の形態 6 による半導体装置の製造方法では、レジスト組成物に含有される第 1 の化合物としての 3, 3'-ジブロモ-1, 1'-ビアダマンタンの組成量を変化させて、それぞれのレジスト膜のエッチング速度を測定した。

#### 【0088】

これによれば、第 1 の化合物としての 3, 3'-ジブロモ-1, 1'-ビアダマンタンの組成量を増加させることにより、レジスト膜のエッチング速度、すなわちエッチングによるレジスト膜の膜減り量を低減できる。従って、レジスト減少量と線幅変化量の少ないより安定したドライエッチングを行うことが可能になる。

#### 【0089】

また、3, 3'-ジブロモ-1, 1'-ビアダマンタンの添加量を制御することにより、レジスト膜のエッチング速度を制御できる。このため、レジスト組成物中の第 1 の化合物の組成量を変えることにより、ドライエッチング条件に好適な、レジストパターンを形成することができる。

#### 【0090】

実施の形態 7.

以下、本実施の形態 7 による半導体装置の製造方法について説明する。

先ず、上記第1の化合物としての2-(2-メチルアダマンチル)-2'-アダマンチルメタン水酸化物を20重量部、上記ベース樹脂としてのポリイソボルニルメタクリレート-メタクリル酸共重合体を100重量部、上記第2の化合物としてのトリフェニルスルホニウムトリフルオロメタンスルホネートを2重量部含有するレジスト組成物を溶媒（実施の形態1参照）に溶解させて、レジスト溶液（固形分が4重量%）を調製した。

## 【0091】

次に、上記レジスト溶液を、ヘキサメチレンジシラザンにより90℃で180秒間前処理したシリコン基板上にスピンコートした後、115℃で60秒間プリベークすることにより、膜厚が0.5 $\mu$ mのレジスト膜を形成した。

そして、上記レジスト膜に、ArFエキシマレーザ露光装置（NA=0.6、 $\sigma$ =0.75）によって、0.14 $\mu$ mのラインアンドスペースのパターンを15mJ/cm<sup>2</sup>の露光量で露光した。

露光後、115℃で60秒間ポストベークした。

次いで、2.38%テトラメチルアンモニウムハイドロキシド水溶液で60秒間現像した後、純水でリンスすることにより、レジストパターンが得られた。

## 【0092】

上記レジストパターンを走査型電子顕微鏡で観察すると、このレジストパターンの断面形状は矩形であり、本発明のレジスト組成物の解像力が極めて優れていることを確認した。

## 【0093】

次に、上記レジストパターンが形成されたウェハーを、平行平板型エッチング装置に搭載し、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>流量50sccm、O<sub>2</sub>流量15sccm、圧力5mTorr、上部電極パワー200W、下部電極パワー5W、基板温度-10℃の条件でドライエッチングを行った。

## 【0094】

そして、上記ドライエッチングによる、レジストパターンの膜減り量を測定した。

その結果、2-(2-メチルアダマンチル)-2'-アダマンチルメタン水酸

化物が添加されていない従来のレジスト組成物を用いて形成されたレジストパターンと比較して、エッチングによるレジストパターンの膜減り量が27%以上削減された。

## 【0095】

また、上記レジスト組成物に含有される上記第1の化合物としての2-(2-メチルアダマンチル)-2'-アダマンチルメタン水酸化物(20重量部)を、3, 3'-ジカルボキシ(1-プロピル)1, 1'-ビアダマンタン(20重量部)に代えて、上記製造方法と同様の方法でレジストパターンを形成し、このレジストパターンをマスクとしてドライエッチングを行った。そして、このドライエッチングによるレジスト膜の膜減り量を測定した。

その結果、上記第1の化合物としての3, 3'-ジカルボキシ(1-プロピル)1, 1'-ビアダマンタン、或いは2-(2-メチルアダマンチル)-2'-アダマンチルメタン水酸化物が添加されていない従来のレジスト組成物を用いて形成されたレジストパターンと比較して、エッチングによるレジストパターンの膜減り量が10%以上削減された。

また、エッチング前の上記レジストパターンを走査型電子顕微鏡で観察すると、このレジストパターンの断面形状は矩形であり、本発明のレジスト組成物の解像力が極めて優れていることを確認した。

## 【0096】

以上説明したように、本実施の形態7による半導体装置の製造方法によれば、第1の化合物としての2-(2-メチルアダマンチル)-2'-アダマンチルメタン水酸化物が添加されたレジスト組成物を用いてレジストパターンを形成し、このレジストパターンをマスクとしてドライエッチングを行った。

上記製造方法によれば、第1の化合物としての2-(2-メチルアダマンチル)-2'-アダマンチルメタン水酸化物が添加されていないレジスト組成物を用いて形成した従来のレジストパターンと比較して、エッチングによるレジスト膜減り量を10%以上削減できる。

## 【0097】

また、レジスト組成物に含有される第1の化合物として、3, 3'-ジカルボ

キシ（１－プロピル）１，１’－ビアダマンタンを用いた場合にも、エッチングによるレジスト膜減り量を１０％以上削減できる。

【００９８】

従って、極めて優れたドライエッチング耐性を有するレジストパターンを形成できる。これにより、レジスト膜の減少量と線幅変化量の少ない、安定したドライエッチングを行うことが可能となる。

【００９９】

【発明の効果】

本発明によれば、レジスト組成物に、１分子中に２個以上のアダマンチル骨格を有する第１の化合物を少なくとも１種類含有させることにより、優れたドライエッチング耐性を有するレジスト組成物が得られる。また、活性光線としてのＡｒＦエキシマレーザ光に対して、優れた透過性を有するレジスト組成物が得られる。

【０１００】

また、レジスト組成物に、ノニオン界面活性剤を添加することにより、レジスト組成物の塗布性及び現像性が向上する。

【０１０１】

また、レジスト組成物に、アミン類を添加することにより、解像度、レジストパターン形状、マスキリニアリティが向上する。

【０１０２】

また、１分子中に２個以上のアダマンチル骨格を有する第１の化合物を少なくとも１種類含有するレジスト組成物を用いて形成されたレジスト膜は、ＡｒＦエキシマレーザ光に対して、優れた透過性を有する。

【０１０３】

また、１分子中に２個以上のアダマンチル骨格を有する第１の化合物を少なくとも１種類含有するレジスト組成物を用いて形成されたレジストパターンは、優れたドライエッチング耐性を有する。

従って、ドライエッチングによるレジストパターン膜厚の減少量と線幅変化量とを低減できるため、安定したドライエッチングを行うことができる。

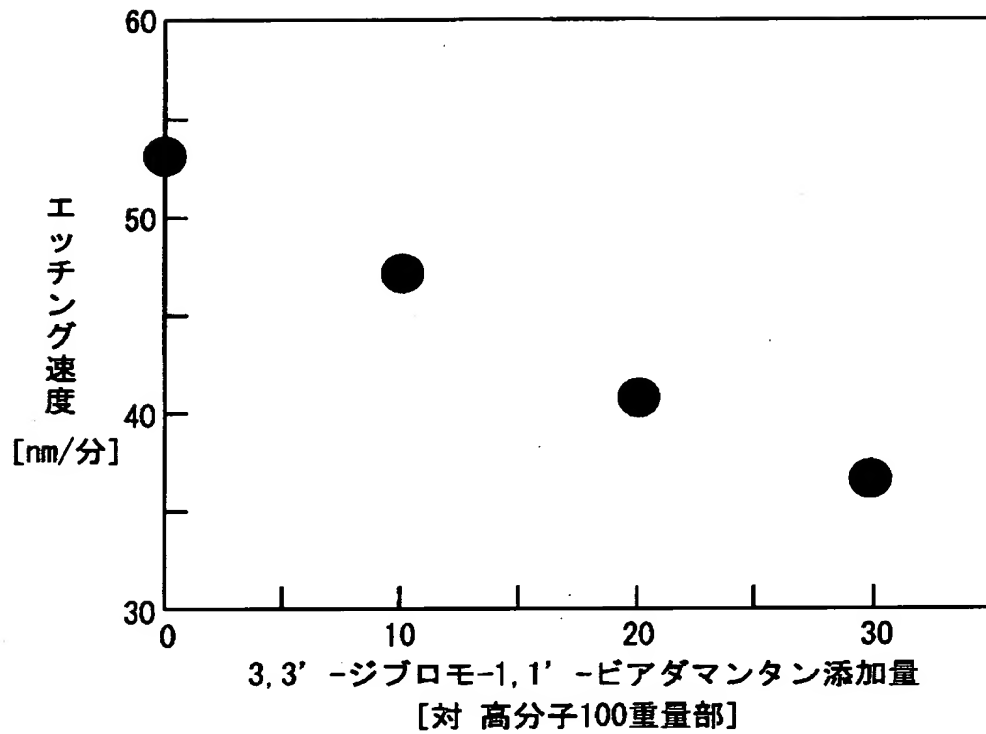
【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明の実施の形態によるレジスト組成物中の第 1 の化合物の添加量と、レジスト膜のエッチング速度との関係を示す図である。

【書類名】

図面

【図 1】



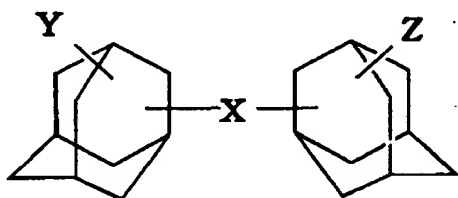
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 250nm以下の波長の遠紫外線、特にArFエキシマレーザー光に対する解像力がよく、さらに、優れたドライエッチング耐性を有するレジスト組成物を提供する。

【解決手段】 本発明のレジスト組成物は、下記化学式で表され、1分子中に2個以上のアダマンチル骨格を有する第1の化合物を少なくとも1種類と、ベース樹脂と、活性光線の照射により酸を発生する第2の化合物と、  
を含有する。

【化4】



(上記化学式中、X, Y, Zは下記のように表される。

X :  $-(OCO)_m-(CH_2)_n-(COO)_m-$

( $m=0, 1$   $n=0, 1, 2, 3$  (但し、 $n=0$ のとき $m=0$ ))

Y, Z : H, OH, F, Cl, Br, R, COOR

(Y=Zでもよく、YとZが同一のアダマンチル骨格に導入されてもよい。Rは、炭素数1から8の直鎖または分岐アルキル基を示す。))



【書類名】 手続補正書

【整理番号】 00PF002A

【提出日】 平成12年11月22日

【あて先】 特許庁長官殿

【事件の表示】

    【出願番号】 特願2000-244161

【補正をする者】

    【識別番号】 597114926

    【氏名又は名称】 株式会社半導体先端テクノロジーズ

【補正をする者】

    【識別番号】 000183657

    【氏名又は名称】 出光石油化学株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100082175

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 高田 守

    【電話番号】 03-5379-3088

【手続補正 1】

    【補正対象書類名】 明細書

    【補正対象項目名】 特許請求の範囲

    【補正方法】 変更

    【補正の内容】 1

【手続補正 2】

    【補正対象書類名】 明細書

    【補正対象項目名】 0 0 1 1

    【補正方法】 変更

    【補正の内容】 5

【手続補正 3】

    【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0 0 3 2  
【補正方法】 変更  
【補正の内容】 6  
【プルーフの要否】 要

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 1 分子中に 2 個以上のアダマンチル骨格を有する第 1 の化合物を少なくとも 1 種類と、

ベース樹脂と、

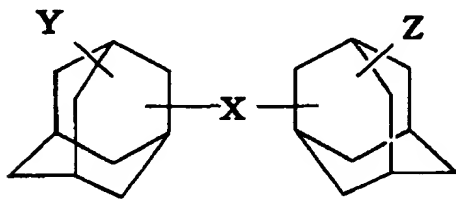
活性光線の照射により酸を発生する第 2 の化合物と、

を含有することを特徴とするレジスト組成物。

【請求項 2】 請求項 1 に記載のレジスト組成物において、

下記化学式で表される前記第 1 の化合物を、少なくとも 1 種類含有することを特徴とするレジスト組成物。

【化 1】



(上記化学式中、X, Y, Z は下記のように表される。

X :  $-(OCO)_m-(CH_2)_n-(COO)_m-$

( $m=0, 1$   $n=0, 1, 2, 3$  (但し、 $n=0$  のとき  $m=0$ ))

Y, Z : H, OH, F, Cl, Br, R, COOR

(Y=Z でもよく、Y と Z が同一のアダマンチル骨格に導入されてもよい。R は、炭素数 1 から 8 の直鎖または分岐アルキル基を示す。))

【請求項 3】 請求項 1 または 2 に記載のレジスト組成物において、

前記第 1 の化合物が、3, 3'-ジブromo-1, 1'-ビアダマンタン、ジ(1-アダマンチル)コハク酸、ジ(1-アダマンチル)マロン酸、3, 3'-ジ(カルボキシメチル)-1, 1'-ビアダマンタン、3, 3'-ジ(カルボキシエチル)-1, 1'-ビアダマンタン、3, 3'-ジ(カルボキシ n-プロピル)-1, 1'-ビアダマンタン、3, 3'-ジ(カルボキシ n-ブチル)-1, 1'-ビアダマンタン、3, 3'-ジ(カルボキシ tert-ブチル)-1, 1'-ビアダマンタン、3, 3'-ジ(カルボキシ n-ヘキシル)-1, 1'-ビアダマンタン、3, 3'-ジ(カルボキ

シn-オクチル)-1, 1-ビアダマンタン、2-(2-メチルアダマンチル)-2'-アダマンチルメタン水酸化物の何れかであることを特徴とするレジスト組成物。

【請求項4】 請求項1から3の何れかに記載のレジスト組成物において、前記第1の化合物の含有量が、1～50重量%であることを特徴とするレジスト組成物。

【請求項5】 請求項1に記載のレジスト組成物において、前記ベース樹脂が、ポリ(アクリル酸)重合体、ポリ(メタクリル酸)重合体、ポリ(アクリル酸エステル-アクリル酸)共重合体、ポリ(メタクリル酸エステル-メタクリル酸)共重合体のうちの少なくとも1つであることを特徴とするレジスト組成物。

【請求項6】 請求項5に記載のレジスト組成物において、前記ベース樹脂が、前記第2の化合物から発生した酸の作用によりアルカリ可溶性となる官能基を有することを特徴とするレジスト組成物。

【請求項7】 請求項5に記載のレジスト組成物において、前記ベース樹脂が、前記第2の化合物から発生した酸の作用によりアルカリ不溶性となる官能基を有することを特徴とするレジスト組成物。

【請求項8】 請求項5から7の何れかに記載のレジスト組成物において、前記ベース樹脂の重量平均分子量が、2000～100000であることを特徴とするレジスト組成物。

【請求項9】 請求項5から8の何れかに記載のレジスト組成物において、前記ベース樹脂の含有量が、50～95重量%であることを特徴とするレジスト組成物。

【請求項10】 請求項1に記載のレジスト組成物において、前記第2の化合物が、トリフェニルスルホニウム塩誘導体、オニウム塩、ジアゾスルホン類、ジアゾケツスルホン類、イミノスルホネート類、ジスルホン類、光により酸を発生する基をポリマーの主鎖もしくは側鎖に導入した高分子、2-オキシシクロヘキシル基を有する脂肪族アルキルスルホニウム塩類、N-ヒドロキシスクシンイミドスルホネート類のうちの少なくとも1つであることを特徴

とするレジスト組成物。

【請求項 1 1】 請求項 1 0 に記載のレジスト組成物において、  
前記第 2 の化合物の含有量が、0. 0 0 1 ～ 3 0 重量%であることを特徴とするレジスト組成物。

【請求項 1 2】 請求項 1 に記載のレジスト組成物において、  
前記第 1 の化合物、前記第 2 の化合物、及び前記ベース樹脂を溶解する溶媒を更に含有することを特徴とするレジスト組成物。

【請求項 1 3】 請求項 1 2 に記載のレジスト組成物において、  
前記溶媒が、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノエチルエーテルアセテート、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、シクロヘキサノン、シクロペンタノン、2-ヘプタノン、プロピレングリコールモノメチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、プロピレングリコールモノメチルエーテルプロピオネート、プロピレングリコールモノエチルエーテルアセテート、3-メトキシプロピオン酸メチル、3-エトキシプロピオン酸エチル、 $\beta$ -メトキシイソ酪酸メチル、酪酸エチル、酪酸プロピル、メチルイソブチルケトン、酢酸エチル、酢酸2-エトキシエチル、酢酸イソアミル、乳酸メチル、乳酸エチル、トルエン、キシレン、酢酸シクロヘキシル、ジアセトンアルコール、N-メチルピロリドン、N, N-ジメチルホルムアミド、 $\gamma$ -ブチロラクトン、N, N-ジメチルアセトアミドのうちの少なくとも1つであることを特徴とするレジスト組成物。

【請求項 1 4】 請求項 1 に記載のレジスト組成物において、  
ノニオン系界面活性剤を更に含有することを特徴とするレジスト組成物。

【請求項 1 5】 請求項 1 4 に記載のレジスト組成物において、  
前記ノニオン系界面活性剤が、ポリオキシエチレンラウリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオクチルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリエチレングリコールジラウレート、ポリエチレングリコールジステアレート、ポリオキシエチレンソルビ

タンモノステアレート、ソルピタンモノラウレートの何れかであることを特徴とするレジスト組成物。

【請求項 1 6】 請求項 1 に記載のレジスト組成物において、  
アミン類を更に含有することを特徴とするレジスト組成物。

【請求項 1 7】 請求項 1 6 に記載のレジスト組成物において、  
前記アミン類は、ノニルアミン、デシルアミン、トリデシルアミン、テトラデシルアミン、ペンタデシルアミン、ジアミルアミン、トリブチルアミン、トリアミルアミン、ジ（４－メチルベンジル）アミン、ジフェニルアミン、トリベンジルアミン、ヘキサメチレンテトラミンの何れかであることを特徴とするレジスト組成物。

【請求項 1 8】 請求項 1 6 または 1 7 に記載のレジスト組成物において、  
前記アミン類の沸点が、1 0 1 . 3 K P a において 2 0 0 ～ 3 5 0 ℃であることを特徴とするレジスト組成物。

【請求項 1 9】 請求項 1 から 1 8 の何れかに記載のレジスト組成物を被加工基板に塗布することにより、レジスト膜を形成する塗布工程と、  
前記形成されたレジスト膜を加熱処理する露光前加熱処理工程と、  
前記加熱処理されたレジスト膜に、所定のマスクを介して波長が 1 5 0 ～ 2 5 0 n m の活性光線を照射して、前記レジスト膜を露光する露光工程と、  
前記露光後のレジスト膜を加熱処理する露光後加熱処理工程と、  
前記レジスト膜を現像することにより、レジストパターンを形成する現像工程と、  
を含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 2 0】 請求項 1 9 に記載の製造方法において、  
前記現像工程により形成されたレジストパターンをマスクとして、ドライエッチング処理するエッチング工程を更に含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

【請求項 2 1】 請求項 1 9 または 2 0 に記載の製造方法において、  
前記露光工程は、A r F エキシマレーザ光を活性光線として、前記レジスト膜を露光することを特徴とする半導体装置の製造方法。

【 0 0 1 1 】

請求項 3 の発明に係るレジスト組成物は、請求項 1 または 2 に記載のレジスト組成物において、

前記第 1 の化合物が、3, 3'-ジブromo-1, 1'-ビアダマンタン、ジ(1-アダマンチル)コハク酸、ジ(1-アダマンチル)マロン酸、3, 3'-ジ(カルボキシメチル)-1, 1'-ビアダマンタン、3, 3'-ジ(カルボキシエチル)-1, 1'-ビアダマンタン、3, 3'-ジ(カルボキシn-プロピル)-1, 1'-ビアダマンタン、3, 3'-ジ(カルボキシn-ブチル)-1, 1'-ビアダマンタン、3, 3'-ジ(カルボキシtert-ブチル)-1, 1'-ビアダマンタン、3, 3'-ジ(カルボキシn-ヘキシル)-1, 1'-ビアダマンタン、3, 3'-ジ(カルボキシn-オクチル)-1, 1'-ビアダマンタン、2-(2-メチルアダマンチル)-2'-アダマンチルメタン水酸化物の何れかであることを特徴とするものである。

## 【0032】

また、上記第1の化合物の具体例として、例えば、3, 3'-ジブromo-1, 1'-ビアダマンタン、ジ(1-アダマンチル)コハク酸、ジ(1-アダマンチル)マロン酸、3, 3'-ジ(カルボキシメチル)-1, 1'-ビアダマンタン、3, 3'-ジ(カルボキシエチル)-1, 1'-ビアダマンタン、3, 3'-ジ(カルボキシn-プロピル)-1, 1'-ビアダマンタン、3, 3'-ジ(カルボキシn-ブチル)-1, 1'-ビアダマンタン、3, 3'-ジ(カルボキシtert-ブチル)-1, 1'-ビアダマンタン、3, 3'-ジ(カルボキシn-ヘキシル)-1, 1'-ビアダマンタン、3, 3'-ジ(カルボキシn-オクチル)-1, 1'-ビアダマンタン、2-(2-メチルアダマンチル)-2'-アダマンチルメタン水酸化物、等が挙げられる。



出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [597114926]

1. 変更年月日	1997年 8月12日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県横浜市戸塚区吉田町292番地
氏 名	株式会社半導体先端テクノロジーズ

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000183657]

1. 変更年月日	2000年 6月30日
[変更理由]	住所変更
住 所	東京都墨田区横網一丁目6番1号
氏 名	出光石油化学株式会社